

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-83810

(43)公開日 平成10年(1998)3月31日

(51)Int.Cl.⁶
H 01 M 4/06
4/62

識別記号 庁内整理番号

F I
H 01 M 4/06
4/62

技術表示箇所
E
C

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全4頁)

(21)出願番号

特願平8-240216

(22)出願日

平成8年(1996)9月11日

(71)出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72)発明者 依田 清人

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝
電池株式会社内

(72)発明者 岡山 定司

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝
電池株式会社内

(72)発明者 日方 誠一

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝
電池株式会社内

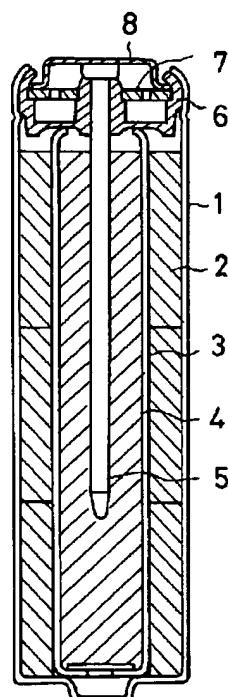
(74)代理人 弁理士 猪股 祥晃

(54)【発明の名称】 亜鉛アルカリ電池用正極合剤

(57)【要約】

【課題】正極合剤の吸液性を損なうことなく離型性に優れた二酸化マンガン含有率の高い、高性能な亜鉛アルカリ電池用正極合剤を提供すること。

【解決手段】二酸化マンガン及び二酸化マンガンに対して3～10重量%の黒鉛を含有する亜鉛アルカリ電池用正極合剤において、顆粒状合剤の造粒工程以後にステアリン酸又はステアリン酸の金属塩を二酸化マンガンに対して200～2,000ppm添加して分散したものを加圧成形したのであるので、これにより吸液性を損なうことなく離型性の優れた二酸化マンガン含有率の高い正極合剤を有する高性能な亜鉛アルカリ電池を提供できる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 二酸化マンガン及び二酸化マンガンに対して3～10重量%の黒鉛を含有する亜鉛アルカリ電池用正極合剤において、顆粒状合剤の造粒工程以後にステアリン酸又はステアリン酸の金属塩を二酸化マンガンに対して200～2,000 ppm添加して分散したものを加圧成形したことを特徴とする亜鉛アルカリ電池用正極合剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は亜鉛アルカリ電池に関する、詳しくは吸液性を損なうことなく離型性に優れた二酸化マンガン含有率の高い亜鉛アルカリ電池用正極合剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 亜鉛アルカリ電池の正極活物質については、従来より放電持続時間の向上を目的として、正極合剤中の黒鉛含有量を減少させて活物質である二酸化マンガンの含有量を増加させることが検討されてきた。

【0003】 ところが、正極合剤中の黒鉛は、導電剤としてだけではなく正極合剤成形時の離型剤としての役割も果たしているので、黒鉛の含有率を減少させると成形体と成形型との間の摩擦が大きくなってくる。この摩擦力のため成形型の磨耗が激しくなって成形型の交換が頻繁になることや、場合によっては成形型自体の破損も考えられ、製造上のみならずコスト的にも多大な問題が生じることがあった。

【0004】 この問題を解決する手段として、例えば、正極合剤中にステアリン酸カルシウムやステアリン酸亜鉛等を含有させて正極合剤成形時の離型性を良くする方法（特公平5-48578号公報参照）が有効と考えられてきた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ステアリン酸の金属塩を正極材料混合時に添加して含有させた後に顆粒状合剤を造粒して正極合剤を加圧成形した場合、離型剤としての十分な効果を得るためにには多量のステアリン酸の金属塩を添加する必要がある（特公平5-48578号公報参照）が、この場合、ステアリン酸の金属塩の撥水性により成形合剤の吸液性が悪くなり、その後の電池製造工程であるアルカリ性電解液の注入時に、電池設計上必要な所定量の電解液を正極合剤に吸液させるのに時間がかかり生産性が落ちるという欠点が生じることが分った。

【0006】 本発明は、上記状況に鑑みてなされたもので、その目的は正極合剤の吸液性を損なうことなく離型性に優れた二酸化マンガン含有率の高い、高性能な亜鉛アルカリ電池用正極合剤を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するた

め、本発明は、二酸化マンガン及び二酸化マンガンに対して3～10重量%の黒鉛を含有する亜鉛アルカリ電池用正極合剤において、顆粒状合剤の造粒工程以後にステアリン酸又はステアリン酸の金属塩を二酸化マンガンに対して200～2,000 ppm添加して分散したものを加圧成形したことを特徴とするものであり、これにより吸液性を損なうことなく離型性の優れた二酸化マンガン含有率の高い正極合剤を有する高性能な亜鉛アルカリ電池を実現したものである。

【0008】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

（実施例） まず、二酸化マンガンに対して7重量%の黒鉛を含有する顆粒状合剤を造粒する。次に、ステアリン酸亜鉛を二酸化マンガンに対して表1に示したように0～5,000 ppmの添加量で添加して分散したものを、図1に示すJIS規格LR6形（単3形）用のサイズの円筒状の成形型9に、同一密度（3.20 g/cm³）で加圧成形して成形合剤2aを得た。離型剤としての効果の判断基準として、成形合剤2aが成形型9から押し出される時の摩擦による音の大きさの程度を観察し、離型性として表1に示した。

【0009】 また、図2に示したように、正極端子を兼ねるJIS規格LR6形（単3形）用の有底円筒形の金属缶1内に上述した成形合剤を収納して、これを所定の圧力で中空円筒状に再度加圧成形して金属缶1の缶壁に密着させて正極合剤2とした。更に正極合剤2の中空部にアセタール化ポリビニルアルコール繊維の不織布からなる有底円筒状セパレータ3を挿入した。このセパレータ3内に電解液を約3g注入して10分後に余剰の電解液を吸い上げ、その重量差から求めた電解液吸液量（n=10平均値）を表1に示す。

【0010】 この電解液吸液量調査に用いたものを、図3に示したJIS規格LR6形（単3形）アルカリ電池に組み立てた。図3において、1～3は上述した図2と同じものである。有底円筒状のセパレータ3の中には、亜鉛合金粉末、アルカリ性電解液及びゲル化剤からなるゲル状負極4が充填されている。ゲル状負極4内には真鍮製の負極集電棒5が、その上端部をゲル状負極4より突出するように挿着されている。負極集電棒5の突出部外周面及び金属缶1の上部内周面には二重環状のポリアミド樹脂からなる絶縁ガスケット6が配設されている。また、ガスケット6の二重環状部の間にはリング状の金属板7が配設され、かつ金属板7には負極端子を兼ねる帽子形の金属封口板8が集電棒5の頭部に当接するように配設されている。そして、金属缶1の開口縁を内方に屈曲させることによりガスケット6及び金属封口板8で金属缶1内を密封口している。ゲル状負極重量を一定にして組み立てた電池を、温度20℃の雰囲気で10Ω定抵抗連続放電を終止電圧0.9Vになるまで放電した結果

果 ($n = 10$ 平均値) を表 1 に示す。

【表 1】

【0011】

ステアリン酸亜鉛 ppm	0	100	200	500	1,000	2,000	3,000	5,000
* 離型性	×	△	○	○	○	◎	◎	◎
吸液量 g/Cell	1.47	1.48	1.45	1.46	1.43	1.38	1.25	1.04
放電結果 hours	15.8	15.8	15.7	15.8	15.6	15.4	14.2	12.2

*) × : 非常に悪い, △ : 悪い, ○ : 良好, ◎ : 非常に良好
効果があることが確認された。

【0012】表 1 に示したように、離型性に関しては、ステアリン酸亜鉛を 200 ppm 添加すると離型剤としての効果が現れ始め、2,000 ppm 以上で非常に良好となる。一方、吸液量はステアリン酸亜鉛の添加量が 2,000 ppm を越えると急激に減少し始め、電池設計上必要な電解液量を保持しにくくなる。また、放電結果は電解液量に連動して、ステアリン酸亜鉛の添加量が 2,000 ppm を越えると急激に悪くなる。

【0013】なお、本実施例には記載していないが、二酸化マンガンに対して黒鉛を 2~12 重量% の範囲で 1 重量% ずつ添加量を変えた顆粒状合剤についても同様の調査を行ったところ、吸液量に関してはどの黒鉛含有率でも本実施例と同様に 2,000 ppm を越えると急激に吸液性が悪くなることが確認された。離型性については、二酸化マンガンに対する黒鉛量が 10 重量% より多い場合にはステアリン酸亜鉛を添加しなくとも良好であり、ステアリン酸亜鉛を添加する必要性は認められなかった。二酸化マンガンに対する黒鉛量が 2 重量% まで下がると、ステアリン酸亜鉛を 3,000 ppm 添加しても離型性は悪く、吸液性と併せて考えると本発明のような方法でも実用化は困難である。

【0014】また、本実施例には記載していないが、ステアリン酸亜鉛の代わりにステアリン酸やステアリン酸カルシウムを添加しても、全く同様の結果を示すことを確認している。

【0015】以上のことから、二酸化マンガンに対して黒鉛を 3~10 重量% 含有する顆粒状合剤に、ステアリン酸またはステアリン酸の金属塩を二酸化マンガンに対して 200~2,000 ppm 添加して分散した場合に

【0016】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、顆粒状合剤の造粒工程以後にステアリン酸またはステアリン酸の金属塩を添加・分散して顆粒状合剤の表面に偏析させることにより、少量の添加で離型剤としての十分な機能を持たせることができるために、成形型の磨耗を抑えて成形型の交換頻度を少なくしてコスト的に有利になると共に、黒鉛含有率を減少させて活物質である二酸化マンガン含有率を増加して電池性能を向上させることができる。更に、顆粒状合剤表面への少量の添加であり、また、顆粒状合剤の内部にはステアリン酸又はステアリン酸の金属塩は存在しないために、その撥水性の影響は極力抑えられ、加圧成形した正極合剤の吸液性をほとんど落とすことなく電池設計上必要な所定量の電解液を正極合剤に速やかに吸液させることができる。したがって、高性能な亜鉛アルカリ電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明が適用される円筒状正極合剤の断面図。

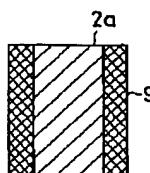
【図 2】本発明に係る円筒状正極合剤に組み込んだ JIS 規格 LR 6 形 (単 3 形) アルカリ電池のセパレータ挿入工程までの断面図。

【図 3】本発明に係る円筒状正極合剤に組み込んだ JIS 規格 LR 6 形 (単 3 形) アルカリ電池の断面図。

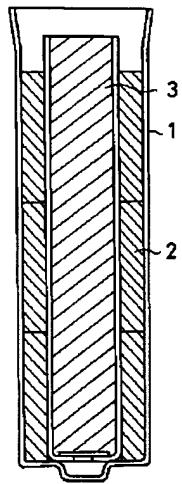
【符号の説明】

1…金属缶、2, 2a…正極合剤、3…セパレータ、4…ゲル状負極、5…負極集電体、6…絶縁ガスケット、7…リング状金属板、8…金属封口板、9…成形型。

【図 1】



【図2】



【図3】

